

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AD

(11)Publication number : 2000-090946

(43)Date of publication of application : 31.03.2000

(51)Int.Cl.

H01M 8/02  
H01M 8/10

(21)Application number : 10-279461

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL  
HONMA ITARU

(22)Date of filing : 14.09.1998

(72)Inventor : HONMA ITARU

(54) HIGH TEMPERATURE AREA PROTON CONDUCTIVE THIN FILM USING ORGANIC AND INORGANIC COMPOSITE MATERIAL, AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin film capable of being operated in a high temperature area by solidifying the electrolyte formed of the molecules having the structure that both of the inorganic material such as silsesquioxane or silica and the organic material such as polyethylene oxide are chemically bonded to each other through the urethane bonding, the coagulating agent and the conductivity giving agent.

SOLUTION: This proton conductive thin film desirably uses 3- isocyanatepropyl-triethoxy-silane and polyethylene oxide, and as the inorganic material, silsesquioxane or silica of mono-aryl tri-alkoxy silane is used, and mono-phenyl tri-ethoxy silane as the mono-aryl tri-alkoxy silane is used, and as the mono-phenyl tri-ethoxy silane, mono-aryl tri-alkoxy silane is used. This composite solid electrolyte film can be used as the proton conductive electrolyte film capable of being operated in a temperature area at 100-160 degree. In this area, since electrodes are not influenced by CO, the reformed gas can be used for the fuel, and the high molecular fuel cell using the liquid fuel can be manufactured.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3103888

[Date of registration] 01.09.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-90946

(P2000-90946A)

(43) 公開日 平成12年3月31日 (2000.3.31)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

キーワード (参考)

H 0 1 M 8/02  
8/10

H 0 1 M 8/02  
8/10

P 5 H 0 2 6

審査請求 有 請求項の数18 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平10-279461

(22) 出願日 平成10年9月14日 (1998.9.14)

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の指定代理人 220000356

工業技術院電子技術総合研究所長

(71) 出願人 598134215

本間 格

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技

術院電子技術総合研究所内

(72) 発明者 本間 格

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技

術院電子技術総合研究所内

Fターム (参考) 5H026 AA06 BB01 BB08 BB10 CX04

EE17 EE18 HH00

(54) 【発明の名称】 有機・無機複合材料を用いた高温領域プロトン伝導性薄膜及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高温領域の電気化学デバイスに使えるプロトン伝導性薄膜、燃料電池を含む効率的なエネルギー変換デバイスに使える安価な高分子固体電解質およびプロトン伝導性の有機・無機+1複合材料の製造方法。

【解決手段】 無機材料と有機材料を+1レベルで一定の長さに化学結合させた構造の分子、凝固剤及び伝導性付与剤からなる電解質を固化してなる高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 無機材料及有機材料をナノレベルで一定の長さに化学結合させた構造の分子、凝固剤及び伝導性付与剤からなる電解質を固化してなる高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

【請求項 2】 無機材料がシルセスキオキサンないしシリカであり、有機材料がポリエチレンオキサイドであり、両者がウレタン結合を介して化学結合した構造の分子である請求項 1 記載の高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

【請求項 3】 3-イソシアネイトプロピルトリエトキシシランとポリエチレンオキサイドを用いる請求項 2 記載の高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

【請求項 4】 無機材料のシルセスキオキサンないしシリカが、モノアリアルトリアルコキシシランに由来する請求項 2 または請求項 3 記載の高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

【請求項 5】 モノアリアルトリアルコキシシランがモノフェニルトリエトキシシランである請求項 2 ないし請求項 4 のいずれかのひとつに記載の高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

【請求項 6】 分子量 200~2000 のポリエチレンオキサイドを用いる請求項 2 ないし請求項 5 のいずれかのひとつに記載の高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

【請求項 7】 凝固剤として酸性物質を用いる請求項 2 ないし請求項 6 のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

【請求項 8】 酸性物質として塩酸を用いる請求項 2 ないし請求項 7 のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

【請求項 9】 伝導性付与剤として、有機リン系の化合物を用いる請求項 2 ないし請求項 8 のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

【請求項 10】 有機リン系化合物として、モノドデシルフォスフェートを用いる請求項 2 ないし請求項 9 のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

【請求項 11】 伝導性付与剤として、クラスターを用いる請求項 2 ないし請求項 10 のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

【請求項 12】 クラスターとしてタングストリン酸及びまたはタングステンペルオキシ錯体を用いる請求項 2 ないし請求項 11 のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

【請求項 13】 ナノサイズの有機材料を形成する物質の出発原料として、両端に活性基を有する一定の分子量の有機化合物を用い、一つの活性基及びその他の加水分解可能な基を有する無機化合物と反応させて前駆体（プリカーサ）を得、溶媒の存在下さらに加水分解可能な基

を有する無機単量体と伝導性付与剤を添加して、凝固剤の添加により加水分解を行うことにより、ナノサイズの無機材料部分を成長させて凝固させることを特徴とする高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜の製造方法。

【請求項 14】 ナノサイズの有機材料を形成する物質がポリエチレンオキサイドであり、一つの活性基及びその他の加水分解可能な基を有する無機化合物が一つのイソシアネート基を有するシランであり、加水分解可能な基を有する無機単量体がモノアリアルトリアルコキシシランであり、凝固剤が酸性物質である請求項 13 項記載の高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜の製造方法。

【請求項 15】 ポリエチレンオキサイドの分子量が 200~2000 であり、一つの活性基及びその他の加水分解可能な基を有する無機化合物が 3-イソシアネイトプロピルトリエトキシシランであり、加水分解可能な基を有する無機単量体がモノフェニルトリエトキシシランであり、酸性物質が塩酸である請求項 13 または 14 記載の高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜の製造方法。

【請求項 16】 凝固剤の添加後、型にキャストすることにより薄膜を製造する請求項 13~請求項 15 のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜の製造方法。

【請求項 17】 溶媒がイソプロパノールである請求項 13~請求項 16 のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜の製造方法。

【請求項 18】 凝固したプロトン伝導性薄膜を乾燥の後、加熱処理する請求項 13~請求項 17 のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜の製造方法。

【請求項 19】 加熱処理を不活性ガス中で行う請求項 13~請求項 18 のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は高温領域の電気化学デバイスに使えるプロトン伝導性薄膜。燃料電池を含む効率的なエネルギー変換デバイスに使える安価な高分子固体電解質およびプロトン伝導性の有機・無機ナノ複合材料の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 プロトン伝導性の高分子薄膜としては Du Pont 社や Dow Chemical 社からスルホン化パーフルオロ膜

(Perfluorinated sulfonic acid membranes; USP3, 282, 875; USP4, 330, 654) が合成され、ジェミニ宇宙船電源の水素／酸素型燃料電池の高分子固体電解質として使用された。Nafion 膜は高価なために（1 平米あたり 10 万円以上の価格）、これまで宇宙用途燃料電池用固体電解質膜として利用されたが民生用途には使用されていない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】これまで高分子プロトン伝導膜として使われてきたNafionは製造方法が複雑で、非常に高価なためにこれを用いた電気化学デバイス（ポリマー型燃料電池を含む）は特殊用途に限られていた。また、膜のガラス転移点が130℃付近にあるために高温領域で動作するデバイスには本質的には使用できない。本発明で解決しようとする課題は固体高分子電解質膜の低コスト化であり、安価な原材料と簡単な作成プロセスを用いて同様なプロトン伝導性の薄膜を作成する。また、高温領域で安定性に優る膜を開発し燃料電池等の作動温度の高温化を図る。本発明は安価な原材料と簡便な作成プロセスを用い、160℃までの高温領域で実用レベルのプロトン伝導度を有する高分子固体電解質を有機と無機の複合物質から合成する新手法とその基本的物性評価に関するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明では無機材料と有機材料とを複合した無機有機複合材料を開発すべく種々研究を行った結果、無機材料と有機材料をナノレベルで一定の長さに化学結合させた構造の分子、凝固剤及び伝導性付与剤からなる電解質を固化してなる高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜を開発するに至った。ナノレベルとは、10<sup>-9</sup>m（メートル）の世界であり、分子レベルとほぼ同義である。無機材料としては、シリコンやチタニヤがあり、有機材料としては、ポリアミドやポリイミドやポリエチレンオキシドが挙げられる。両端に活性基（水酸基やアミノ基等）を有する一定の分子量の有機化合物を用い、一つの活性基（イソシアネート基やカルボキシ基）及びその他の加水分解可能な基（アルコキシ基やエステル基）を有する無機化合物と反応させて前駆体（プリカーサ）を得、溶媒の存在下さらに加水分解可能な基を有する無機単量体等が本発明に利用できる。経済性の観点から、シルセスキオキサンないしシリカとポリエチレンオキサイド（以下、PEOと言う）がナノレベルで複合したセラミックス・有機ポリマーのコンポジット膜を簡便なスピンキャスト法を用いて作成することに主眼を置いて以下述べる。このコンポジット膜はシリカが含まれているために200℃以上までの耐熱性があるばかりか、プロトン伝導性が高温領域においても保持できる。コンポジット膜中に酸性の分子やクラスターを添加（ドーブ）することによりプロトン伝導性を付加することができる。本発明の実施例では、リン酸活性化剤であるモノドデシルフォスフェート（Monododecylphosphate；MDP）を複合膜中のPEO相にドーブしてプロトン伝導性を付加する。本発明で用いられるナノサイズの無機材料を形成する物質の出発原料としては、加水分解可能な基（アルコキシ基やエステル基）を有する無機単量体ならなんでも良いが、膜の性能及び経済的な観点からモノアリアルトリアルコ

キシシランとくにモノフェニルエトキシシラン（MPTE S）モノフェニルメトキシシラン（MPTMS）が望ましい。本発明で用いられるナノサイズの有機材料を形成する物質の出発原料としては、分子サイズを一定にした（精製により分子量を特定の値に調整した）ポリアミド、ポリイミド、ポリエチレンオキシド等が挙げられるが膜の性能及び経済的な観点からポリエチレンオキサイドとくに分子量200ないし2000のものが好ましい。本発明においてはナノサイズで分子の数を制御するため、精製を行い、同じ分子量を持つものを厳選する必要がある。実用上、許される範囲の純度は98%～99.99%の範囲のものである。このような一定の分子量を持つポリマーを複数用いることも本発明の技術的範囲に入ることは言うに及ばない。本発明でナノサイズの有機材料とナノサイズの無機材料を結合させる化学結合は、エステル結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合等が挙げられるが膜の性能及び経済的な観点からとくにウレタン結合が望ましい。

【0005】本発明で用いられる伝導性付与材料は、タングストリン酸等の過酸化ポリ酸、タングステンペルオキソ錯体等の前期遷移金属ペルオキソ錯体等のクラスターや種々のリン系化合物が挙げられるが膜の性能及び経済的な観点からとくにモノドデシルフォスフェートが望ましい。本発明で用いられる凝固剤は、上記のクラスターや種々の酸性物質及びアンモニヤ等の塩基性物質等が挙げられる。とくに酸性物質としては塩酸が好ましい。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明の実施の態様は、以下のとおりである。

(1) 無機材料と有機材料をナノレベルで一定の長さに化学結合させた構造の分子、凝固剤及び伝導性付与剤からなる電解質を固化してなる高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

(2) 無機材料がシルセスキオキサンないしシリカであり、有機材料がポリエチレンオキサイドであり、両者がウレタン結合を介して化学結合した構造の分子である請求項1記載の高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

(3) 3-イソシアネイトプロピルトリエトキシシランとポリエチレンオキサイドを用いる請求項2記載の高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

(4) 無機材料のシルセスキオキサンないしシリカが、モノアリアルトリアルコキシシランに由来する請求項2または請求項3記載の高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

(5) モノアリアルトリアルコキシシランがモノフェニルトリエトキシシランである請求項2ないし請求項4のいずれかのひとつに記載の高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

(6) 分子量200～2000のポリエチレンオキサイドを

用いる請求項 2 ないし請求項 5 のいずれかのひとつに記載の高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

(7) 凝固剤として酸性物質を用いる請求項 2 ないし請求項 6 のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

(8) 酸性物質として塩酸を用いる請求項 2 ないし請求項 7 のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

(9) 伝導性付与剤として、有機リン系の化合物を用いる請求項 2 ないし請求項 8 のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

(10) 有機リン系化合物として、モノドデシルフォスフェートを用いる請求項 2 ないし請求項 9 のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

(11) 伝導性付与剤として、クラスターを用いる請求項 2 ないし請求項 10 のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

(12) クラスターとしてタングストリン酸及びまたはタングステンペルオキソ錯体を用いる請求項 2 ないし請求項 11 のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

(13) ナノサイズの有機材料を形成する物質の出発原料として、両端に活性基を有する一定の分子量の有機化合物を用い、一つの活性基及びその他の加水分解可能な基を有する無機化合物と反応させて前駆体（プリカーサ）を得、溶媒の存在下さらに加水分解可能な基を有する無機単量体と伝導性付与剤を添加して、凝固剤の添加により加水分解を行うことにより、ナノサイズの無機材料部分を成長させて凝固させることを特徴とする高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜の製造方法。

(14) ナノサイズの有機材料を形成する物質がポリエチレンオキシドであり、一つの活性基及びその他の加水分解可能な基を有する無機化合物が一つのイソシアネート基を有するシランであり、加水分解可能な基を有する無機単量体がモノアリアルトリアルコキシシランであり、凝固剤が酸性物質である請求項 13 項記載の高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜の製造方法。

(15) ポリエチレンオキシドの分子量が 200～2000 であり、一つの活性基及びその他の加水分解可能な基を有する無機化合物が 3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランであり、加水分解可能な基を有する無機単量体がモノフェニルトリエトキシシランであり、酸性物質が塩酸である請求項 13 または 14 記載の高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜の製造方法。

(16) 凝固剤の添加後、型にキャストすることにより薄膜を製造する請求項 13～請求項 15 のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜の製造方法。

(17) 溶媒がイソプロパノールである請求項 13～請求項 16 のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜の製造方法。

(18) 凝固したプロトン伝導性薄膜を乾燥の後、加熱処理する請求項 13～請求項 17 のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜の製造方法。

(19) 加熱処理を不活性ガス中で行う請求項 13～請求項 18 のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜の製造方法。

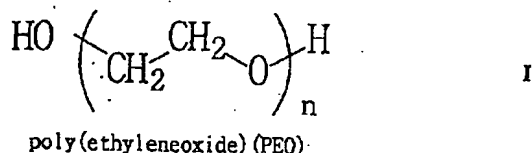
【0007】次いで、本発明の概要及び実施例について述べる。

（無機材料と有機材料をナノレベルで化学結合させた構造の分子の設計の知見）発明者は、種々の実験を通して、以下に述べる知見を得ている。あらかじめ分子量が定まったポリエチレンオキシド（PEO）とイソシアネートトリエトキシシランを反応させエンドキャップポリエチレンオキシドを合成する。このエンドキャップポリエチレンオキシドは、複合膜を形成するための反応前駆体（プリカーサー）であり、酸性物質の存在下でモノフェニルトリエトキシシラン（MPTES）と反応させ、固化させることにより、シルセスキオキサンないしシリカ・PEO 複合材料を製造することができた。PEO のポリマー鎖の長さ（分子量）を制御することによりセラミック部分とポリマー部分の比を変えると、PEO のポリマー部分の組成比を上げるにつれ膜の柔軟性が増すが、PEO 分子量が大きくなるにつれ PEO が結晶化してしまうことが判明し、PEO の分子量を最適化することが必要であることが解った。7 分子からなる PEO（長さ約 3 nm）でシルセスキオキサンないしシリカが連結した構造の複合材料が望ましいことが解った。シルセスキオキサンないしシリカ・PEO 複合材料のプロトン伝導性は、モノドデシルフォスフェート（MDP）等を均一にドーピングすることにより向上する。さらに、シルセスキオキサンないしシリカ・PEO 複合膜の耐熱性と柔軟性を制御するために反応前駆体（プリカーサー）にさらにモノフェニルトリエトキシシラン（MPTES）を加えることもできる。本研究に置いてモノフェニルトリエトキシシラン（MPTES）等を加えることにより柔軟性と耐熱性が向上することが判った。ゾルゲル法にて膜をスピニングキャストで作るに際し、シルセスキオキサンないしシリカ・PEO 複合体プリカーサー、MPTES 及び MDP の濃度を変えながら種々の性質を持つプロトン伝導薄膜を製造できる。

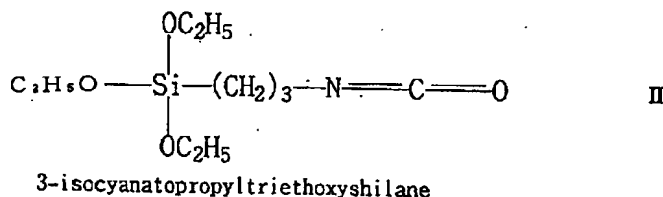
【0008】

【実施例 1】（エンドキャップ反応前駆体の合成法）下記の式 I で示される  $n=13$ 、分子量 590（純度 99%）のポリエチレンオキシド（PEO）1.4 g（0.002373 モル）

【化 1】



及び、下記の式IIで示される 3-イソシアナートプロ      \* (0.004696モル)  
ビルトリエトキシシラン (ICPTES) 1.16g      【化2】

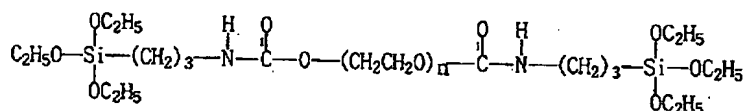


とを300mlの三口フラスコにオイルバスに入れて窒素パージしながら60℃に加熱攪拌する。通常反応は3日でほぼ完了するが本実施例では反応時間は5日間反応させた。この反応により、PEOの両端にある水酸基は、I C ※

※ P T E S のイソシアネート基と反応して、エンドキャップされて下記の式III (n = 13) で示されるエンドキ

20 ャップPEO2.50g (0.002306mol)

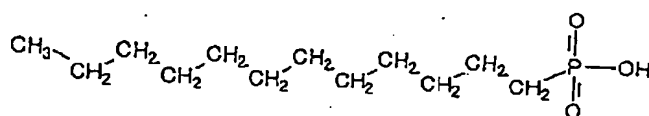
※ 【化3】



を得ることができた。液体状の反応前駆体溶液は、プラスチック製広口瓶に室温保存される。

★プロパノールを2ml入れて下記の式IVで示される適量のモノデシルフォスフェート (MDP) 0. 2 g

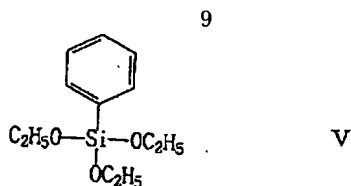
(キャスト膜の作成法) ガラス製試験瓶 (50ml) にイソ★ 【化4】



をテトラヒドロフラン0.2gに溶解した濃度(1g/g THF)の溶液を作成し、これと下記の式Vで示されるモノフェニルトリエトキシシラン(MPTES)0.6gを加えて攪拌する。MPTESとエンドキャップPEOブリカーサーの重量の合計を2gにする。これでモノフェニルトリエトキシシラン(MPTES)30w%、エンドキャップPEO70w%のビヒクル中に伝導性付与剤であるモノドデシルフォスフェート(MDP)が10w%添加された電解質薄膜の素材ができたことになる。良く攪拌しながら溶液が均一になったらスパチュラで早く攪拌しながら0.01Nの塩酸を加えてさらに30秒間攪拌する。脱水反応による重合が始まり、前駆体溶液は発熱しながら粘度を増す。塩酸濃度は溶液中の全アルコキシ基1molに対して水が1mol、HClが0.01molとなるようにするのが望ましい。ポリスチレン製シャーレ(内径:90mm)に溶液が全体に広がるようにキャストし、恒温乾燥機中で60℃で12時間アニールし柔軟な膜を形成する。実施例ではモノフェニルトリエトキシシラン(MPTES)を用いたが、これに代えて下記の式VIで示されるモノフェニルトリメトキシシラン(MPTMS)を用いても良い。

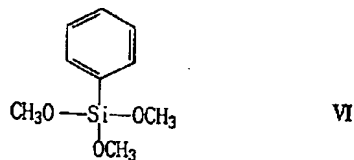
【0009】(MPTESとエンドキャップ前駆体の反応)  
下記の式Vで示されるモノフェニルトリエトキシシラン(MPTES)

【化5】



あるいは下記の式VIで示されるモノフェニルトリメトキシシラン (MPTMS)

【化6】



\*とエンドキャップ前駆体 (式III) はエトキシ基、メトキシ基が末端のアルコキシシランであるが、触媒の塩酸 (HCl) を加えることにより加水分解 (Hydrolysis) される。エンドキャップ前駆体の末端シラノールも同様に加水分解 (Hydrolysis) されるが両分子は脱水縮重合しフェニル化されたシリカで末端修飾される。実施例1では、モノフェニルトリエトキシシラン (MPTES) を下記の式(1)に従って30w%用いたことは、前述のとおりである。Hydrolysisされ脱水縮重合することにより複

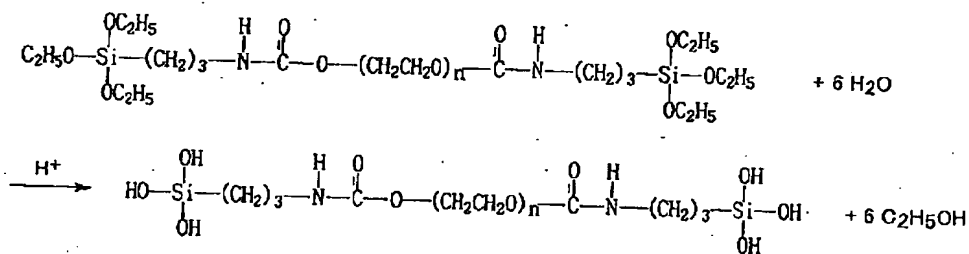
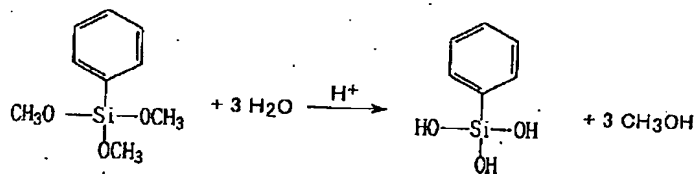
10 合反応前駆体が合成される様子を化学式VII加水分解 (Hydrolysis) 及び化学式VIII縮重合 (Polycondensation) に示した。

【0010】

【化7】

\*

Hydrolysis(completely hydrolysis is indicated for simplicity)

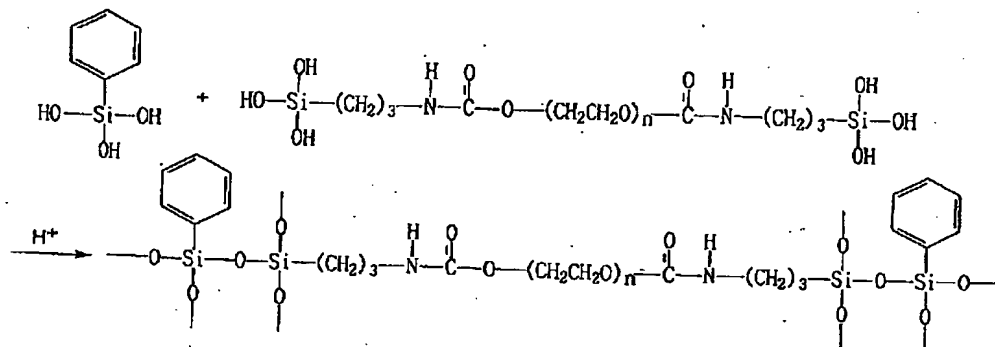


VII

【0011】

【化8】

Polycondensation (non stoichiometrically balance)



VIII

MPTESを複合させることにより熱安定性が改善され、とくに耐酸化性が向上することが実験により確かめられて\*

$$[\text{Doping\% of MP TES (w)}] = [\text{MP TES (w)}] / [\text{MP TES (w)} + \text{EC-PEO (w)}]$$

$$* 100 \dots (1)$$

EC-PEO : エンドキャップPEO

(熱処理) キャストした膜はガラス製シャーレ (内径 : 100mm) に移して恒温器中で減圧下、窒素雰囲気中で 60℃~120℃で 2時間~12時間加熱する。これはシリカの重合を促進し機械的特性の良好な膜にするため必要に応じて行うことができる。典型的なプロトン伝導性薄膜の作成プロセスを図1を示し、説明をする。容器中のイソプロパノール (溶媒) にモノデシルフォスフェートのテトラヒドロフラン溶液 (濃度 1 g/g THF) を加え、次いでアルコキシシランを添加し、攪拌しながらエンドキャップPEOを加える。攪拌を続けながら、0.01Nの塩酸を添加する。さらに攪拌しながら、粘度が上昇してきた混合物を、型に流し込み薄膜状とし、固化させる。固化した薄膜を約60℃で乾燥し、減圧下、不活性気体中で、約60℃~120℃で熱処理し、熟成 (aging) を行う。

【0012】

【実施例2】モノフェニルトリエトキシシラン (MPTES) の添加 (ドーブ) 量を20w%とし、かつ、モノデシルフォスフェート (MDP) の添加 (ドーブ) 量が10w%となるようにしたほかは実施例1と同様にしてプロトン伝導性薄膜を作成した。

【実施例3】モノフェニルトリエトキシシラン (MPTES) の添加 (ドーブ) 量を10w%とし、かつ、モノド

$$[\text{Doping\% of MDP (w)}] = [\text{MDP (w)}] / [\text{MP TES (w)} + \text{EC-PEO (w)}]$$

$$* 100 \dots (2)$$

EC-PEO : エンドキャップPEO

反応前駆体に対するMDPの添加 (ドーブ) 量を重量比で示したものである。これらの有機・無機複合膜中で系統

\* いる。本発明においては、MPTESのドーブ量を以下で定義する。

※デシルフォスフェート (MDP) の添加 (ドーブ) 量が10w%となるようにしたほかは 実施例1と同様にしてプロトン伝導性薄膜を作成した。

【実施例4】モノデシルフォスフェート (MDP) の添加 (ドーブ) 量を20w%となるようにしたほかは 実施例3と同様にしてプロトン伝導性薄膜を作成した。

【実施例5】モノデシルフォスフェート (MDP) の添加 (ドーブ) 量を30w%となるようにしたほかは 実施例3と同様にしてプロトン伝導性薄膜を作成した。

【実施例6】モノデシルフォスフェート (MDP) の添加 (ドーブ) 量を40w%となるようにしたほかは 実施例3と同様にしてプロトン伝導性薄膜を作成した。

【実施例7】モノデシルフォスフェート (MDP) の添加 (ドーブ) 量を20w%としたほかは 実施例2と同様にしてプロトン伝導性薄膜を作成した。

【0013】(プロトン伝導性の制御) プロトン伝導性は有機・無機複合膜中にリン酸界面活性剤であるMDP (Monododecylphosphate) を均一に添加 (ドーブ) させることにより行った。実施例1においては、MDPを下記の式(2)に従い10w%用いた。本発明においては、添加 (ドーブ) 量はMDPの添加 (ドーブ) 重量比を以下のように定義し、さまざまなドーブ量の膜を作成し、プロトン伝導度を測定した。

的に10%, 20%, 30%, 40%の添加 (ドーブ) 量を変化させた試料を作成しプロトン伝導度を測定した。

【0014】(プロトン伝導度の測定) キャスト後、乾



乾燥された膜は400～600ミクロンの無色透明な均一膜になり、これの両側に銀ペースト電極を塗り付け電気的接触をとった。電気化学インピーダンス測定装置（ソラトロン社製、1260型）を用いて周波数を0.1Hz～2MHzの領域でインピーダンス測定し電解質中でのプロトンの伝導度を測定した。MPTES 10w%-EC-PEO 590 90w%とは、実施例3で製造した薄膜であり、分子量590（純度99%）と3-イソシアナートプロピルトリエトキシシランから製造したエンドキャップPEO 90w%に、10%のモノフェニルエトキシシラン（MPTES）を混合した電解質組成物を酸性物質0.01N塩酸を用いて固化させ、60℃で12時間乾燥したものであり、MDPは、モノフェニルエトキシシラン（MPTES）と共に添加したものである。実施例4ないし実施例6のものを測定した。縦軸に伝導度（Conductivity）、横軸にセル温度を取って調査したところ図2が得られた。図2から解るように、MDPの添加量が多いほど、伝導度（Conductivity）は大きくなり、100℃以上になっても、特性に大きな変化がないことが解る。これはMDPのドーブによりプロトンのキャリア濃度が上昇するためと考えられる。プロトン伝導度がMDPドーブ量に大きく依存しているのは複合膜のイオン伝導がMDPから遊離したプロトンによるものであることを示唆している。

【0015】（熱安定性）キャスト形成された複合固体電解質膜の熱的安定性に関してはTG-DTAを用いて調べられた。温度上昇に従い、MDPに吸着した水が150度付近で蒸発した後、MDP自体は300度熱分解し、これに引き続いてPEOが350度熱分解する。シルセスキオキサンないしシリカ10w%-EC-PEO 90w%の複合固体電解質膜（実施例6）及びシルセスキオキサンないしシリカ20w%-EC-PEO 80w%の複合固体電解質膜（実施例7）について試験したところ、図3（縦軸：伝導度（Conductivity）、横軸：セル温度）の結果を得た。この結果は、シルセスキオキサンないしシリカの割合を高めれば、熱に対する複合固体電解質膜の伝導度特性を安定化できることを示唆している。

【0016】（伝導度の水素分圧依存性）実施例7で得られた薄膜を使って、イオン伝導がプロトン伝導に由来するものであるのを確認するために伝導度測定セルの雰囲気の水素にし、水素分圧を0.01～1.0気圧まで変化させ交流インピーダンス測定から得られた伝導度の変化を図4（縦軸：伝導度（Conductivity）、横軸：水素圧力）に示した。加湿器の温度が60度、セル温度80度で測定された交流伝導度が水素分圧に依存しているのはイオン伝導がプロトンであることの証明である。とくに水素分圧が0.5気圧以上で急激に伝導度が上昇しているのはキャリアであるプロトンが膜内で増大しているためと考えられ、本発明で作成された膜の伝導キャリアはプロトンであることが理解できる。

【0017】（伝導度の水蒸気分圧依存性）実施例7で

得られた薄膜を使って、プロトン伝導度を様々な水蒸気分圧の下で測定した結果を図5（縦軸：伝導度（Conductivity）、横軸：加湿器温度）に示す。この実験では測定セル温度を80度に一定にし、加湿器温度を40度～110度まで変化させたときのプロトン伝導度の変化が測定された。加湿器温度が上昇するにつれ、すなわち水蒸気分圧が上昇するにつれプロトン伝導度は約4桁、すなわち10000倍にも増加する。とくにセル温度に近くなる70度付近から伝導度の上昇が激しくなりセル温度と同じ温度、80度、では飽和蒸気圧になるために伝導度は最大値となり80度以上の加湿器温度では伝導度は最大値のまま変化しない。水蒸気分圧に大きく依存したプロトン伝導性、飽和蒸気圧以上での飽和プロトン伝導度は高分子固体電解質の物理化学的特徴である。

【0018】（高温領域でのプロトン伝導度）本発明は、高温領域で利用できる高分子固体電解質の開発を可能とした。既に、図2、図3に示したように本発明のプロトン伝導性薄膜は、100℃を越えて十分に作動することが証明された。加湿器の温度をセル温度より5度だけ高くし、飽和水蒸気圧の条件下で160度までのプロトン伝導度を測定した図3において、20%、40%の2つの固体電解質のプロトン伝導度を60度～160度の範囲で測定したものである。20%、40%の両方のサンプルに置いてプロトン伝導度に大きな違いはなく、温度上昇と共に伝導度は10<sup>-4</sup>S/cm程度まで緩やかに減少していく。これは加湿してはいても温度上昇のために膜内から水分が蒸発するためであると考えられる。しかしながら160度の高温まで劣化せずに10<sup>-4</sup>S/cmレベルのプロトン伝導性を有した高分子固体電解質膜が作成されたのは本発明が世界で最初である。100度～160度までの温度領域で高い（10<sup>-4</sup>S/cm以上の）プロトン伝導性を有した有機無機複合固体電解質を作成したのは本発明が初めてである。

#### 【0019】

【発明の効果】本研究で開発された複合固体電解質膜を用いれば100度～160度の温度領域で作動する電気化学デバイスのプロトン伝導性電解質として利用できる。このような温度領域で良好に使える高分子固体電解質はいまだ開発されていないので、本発明は、高温電気化学デバイスの新しい領域を開拓することができる。とくにプロトン伝導体を固体電解質として用いた燃料電池は電気自動車の電源として広い産業上の応用が期待できる。さらに、この温度領域では電極がCOの被毒を受けないためにメタノールをリフォームした改質ガスを燃料と出来るために液体燃料を用いた汎用性に富む高分子燃料電池を作成することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 複合固体電解質膜合成プロセスチャートの説明図。

【図2】 MPTEsの混合量が10%、PEO分子量が590の

有機無機複合固体電解質膜にMDPの添加量を10%から40%まで増大させていったときのプロトン伝導度の変化を示す説明図。

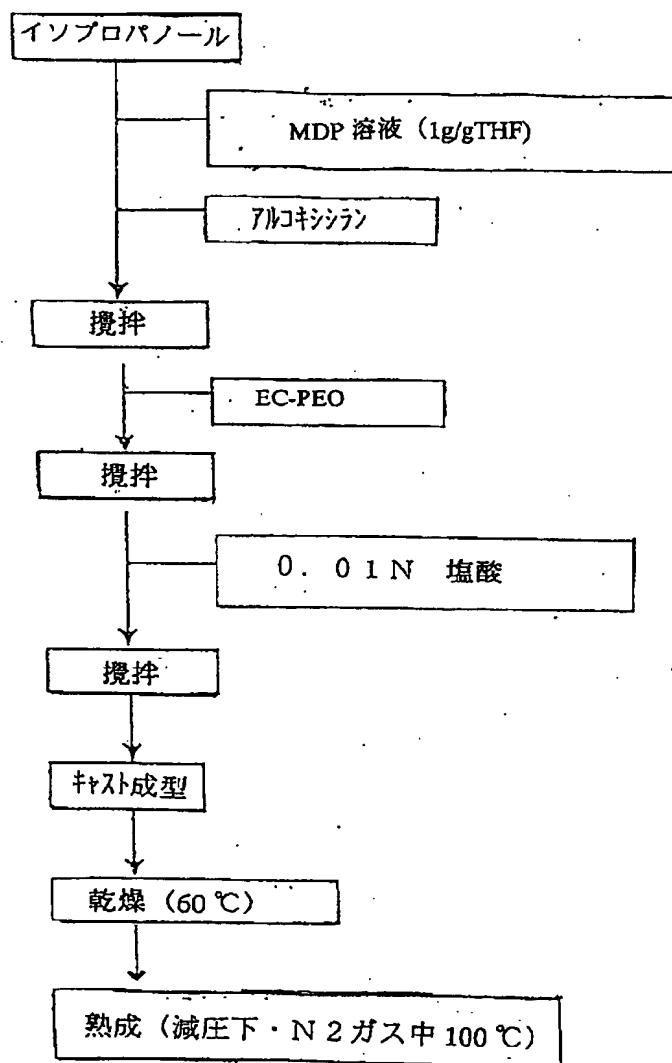
【図3】 セル温度を60℃～160℃まで変化させたときの、シルセスキオキサンないしシリカ20w%—PE084w%の複合固体電解質膜及びシルセスキオキサン \*

\* ないしシリカ16w%—PE084w%の複合固体電解質膜の伝導度を示す説明図。

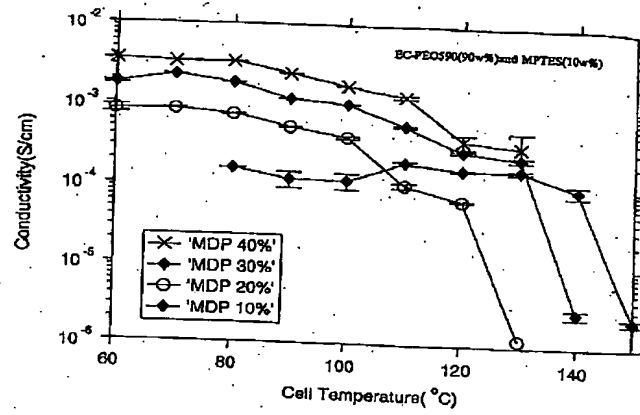
【図4】 水素分圧を0.01～1.0気圧まで変化させたときのプロトン伝導度の変化を示す説明図。

【図5】 様々な水蒸気分圧の下で測定したプロトン伝導度を示す説明図。

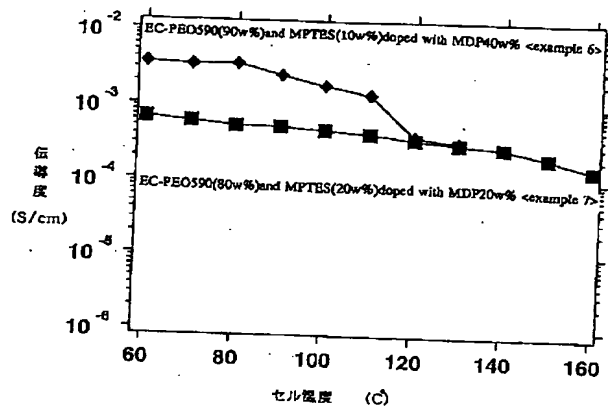
【図1】



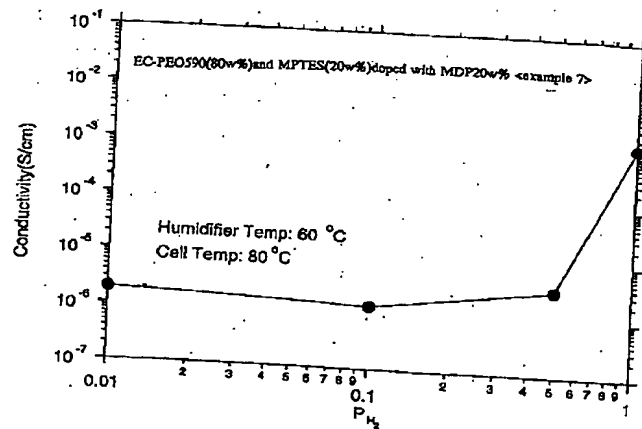
【図 2】



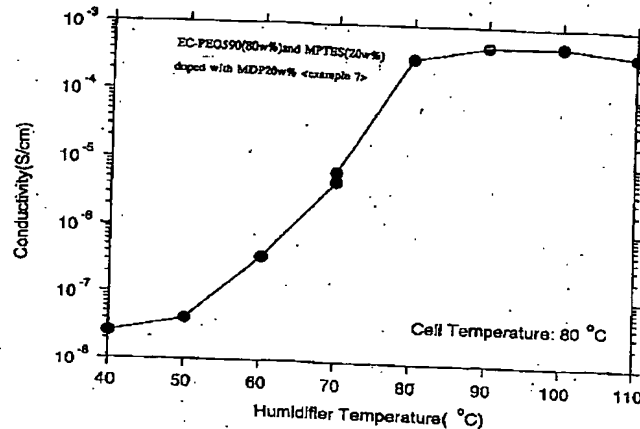
【図 3】



【図 4】



【図5】



## 【手続補正書】

【提出日】平成11年8月30日（1999. 8. 30）

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機材料がシルセスキオキサンないしシリカであり、有機材料がポリエチレンオキサイドであり、両者がウレタン結合を介して化学結合した構造の分子である高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

【請求項2】 3-イソシアネイトプロピルトリエトキシシランとポリエチレンオキサイドを用いる請求項1記載の高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

【請求項3】 無機材料のシルセスキオキサンないしシリカが、モノアリアルトリアルコキシシランに由来する請求項1または請求項2記載の高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

【請求項4】 モノアリアルトリアルコキシシランがモノフェニルトリエトキシシランである請求項1ないし請求項3のいずれかのひとつに記載の高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

【請求項5】 分子量200～2000のポリエチレンオキサイドを用いる請求項1ないし請求項4のいずれかのひとつに記載の高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

【請求項6】 凝固剤として酸性物質を用いる請求項1ないし請求項5のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

【請求項7】 酸性物質として塩酸を用いる請求項1ないし請求項6のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

【請求項8】 伝導性付与剤として、有機リン系の化合物を用いる請求項1ないし請求項7のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

【請求項9】 有機リン系化合物として、モノドデシルフォスフェートを用いる請求項1ないし請求項8のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

【請求項10】 伝導性付与剤として、クラスターを用いる請求項1ないし請求項9のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

【請求項11】 クラスターとしてタングストリン酸及びまたはタングステンペルオキソ錯体を用いる請求項1ないし請求項10のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

【請求項12】 ナノサイズの有機材料を形成する物質の出発原料として、両端に活性基を有する一定の分子量の有機化合物を用い、一つの活性基及びその他の加水分解可能な基を有する無機化合物と反応させて前駆体（プリカーサ）を得、溶媒の存在下さらに加水分解可能な基を有する無機単量体と伝導性付与剤を添加して、凝固剤の添加により加水分解を行うことにより、ナノサイズの無機材料部分を成長させて凝固させることを特徴とする高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜の製造方法。

【請求項 13】 ナノサイズの有機材料を形成する物質がポリエチレンオキシドであり、一つの活性基及びその他の加水分解可能な基を有する無機化合物が一つのイソシアネート基を有するシランであり、加水分解可能な基を有する無機単量体がモノアリアルトリアルコキシシランであり、凝固剤が酸性物質である請求項 12 項記載の高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜の製造方法。

【請求項 14】 ポリエチレンオキシドの分子量が 200～2000 であり、一つの活性基及びその他の加水分解可能な基を有する無機化合物が 3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランであり、加水分解可能な基を有する無機単量体がモノフェニルトリエトキシシランであり、酸性物質が塩酸である請求項 12 または 13 記載の高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜の製造方法。

【請求項 15】 凝固剤の添加後、型にキャストすることにより薄膜を製造する請求項 12～請求項 14 のいずれかの一つに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜の製造方法。

【請求項 16】 溶媒がイソプロパノールである請求項 12～請求項 15 のいずれかの一つに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜の製造方法。

【請求項 17】 凝固したプロトン伝導性薄膜を乾燥の後、加熱処理する請求項 12～請求項 16 のいずれかの一つに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜の製造方法。

【請求項 18】 加熱処理を不活性ガス中で行う請求項 12～請求項 17 のいずれかの一つに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜の製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0006

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明の実施の態様は、以下のとおりである。

(1) 無機材料がシルセスキオキサンないしシリカであり、有機材料がポリエチレンオキシドであり、両者がウレタン結合を介して化学結合した構造の分子である高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

(2) 3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランとポリエチレンオキシドを用いる上記 1 記載の高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

(3) 無機材料のシルセスキオキサンないしシリカが、モノアリアルトリアルコキシシランに由来する上記 1 または上記 2 記載の高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

(4) モノアリアルトリアルコキシシランがモノフェニルトリエトキシシランである上記 1 ないし上記 3 のい

ずれかのひとつに記載の高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

(5) 分子量 200～2000 のポリエチレンオキシドを用いる上記 1 ないし上記 4 のいずれかのひとつに記載の高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

(6) 凝固剤として酸性物質を用いる上記 1 ないし上記 5 のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

(7) 酸性物質として塩酸を用いる上記 1 ないし上記 6 のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

(8) 伝導性付与剤として、有機リン系の化合物を用いる上記 1 ないし上記 7 のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

(9) 有機リン系化合物として、モノドデシルフォスフェートを用いる上記 1 ないし上記 8 のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

(10) 伝導性付与剤として、クラスターを用いる上記 1 ないし上記 9 のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

(11) クラスターとしてタングストリン酸及びまたはタングステンペルオキソ錯体を用いる上記 1 ないし上記 10 のいずれかのひとつに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜。

(12) ナノサイズの有機材料を形成する物質の出発原料として、両端に活性基を有する一定の分子量の有機化合物を用い、一つの活性基及びその他の加水分解可能な基を有する無機化合物と反応させて前駆体（プリカーサ）を得、溶媒の存在下さらに加水分解可能な基を有する無機単量体と伝導性付与剤を添加して、凝固剤の添加により加水分解を行うことにより、ナノサイズの無機材料部分を成長させて凝固させることを特徴とする高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜の製造方法。

(13) ナノサイズの有機材料を形成する物質がポリエチレンオキシドであり、一つの活性基及びその他の加水分解可能な基を有する無機化合物が一つのイソシアネート基を有するシランであり、加水分解可能な基を有する無機単量体がモノアリアルトリアルコキシシランであり、凝固剤が酸性物質である上記 12 項記載の高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜の製造方法。

(14) ポリエチレンオキシドの分子量が 200～2000 であり、一つの活性基及びその他の加水分解可能な基を有する無機化合物が 3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランであり、加水分解可能な基を有する無機単量体がモノフェニルトリエトキシシランであり、酸性物質が塩酸である上記 12 または 13 記載の高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜の製造方法。

(15) 凝固剤の添加後、型にキャストすることにより薄膜を製造する上記 12～上記 14 のいずれかの一つ

に記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜の製造方法。

(16) 溶媒がイソプロパノールである上記12～上記15のいずれかの一つに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜の製造方法。

(17) 凝固したプロトン伝導性薄膜を乾燥の後、加

熱処理する上記12～上記16のいずれかの一つに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜の製造方法。

(18) 加熱処理を不活性ガス中で行う上記12～上記17のいずれかの一つに記載された高温領域で作動できるプロトン伝導性薄膜の製造方法。